

두 액 혼합에 同伴되는 부피變化와 溶媒選擇度와의 關係(Ⅱ)

林 鎮 男* 朴 聖 信* 李 夏 政*
 (접수 72.11.10)

Relation between Binary Excess Volume on Mixing and Solvent Selectivity in Ternary Extraction System(Ⅱ)

J. N. Rhim · S. S. Park · H. C. Lee

*Department of Chemical Engineering, Hanyang University

Abstract

Solvent selectivity for the solvent-solute-water systems is decided most simply by the ratios of mole fraction of the solute dissolved in solvent-rich layer to the mole fraction dissolved in water-rich layer.

The ability to predict these ratios would be of great value in selecting a potential solvent for a separation process.

The volume changes of mixing for solute (acetic acid) - solvent and solute-water systems were determined by pycnometric technique at small acetic acid concentrations and also measured at 25°C under atmospheric pressure for the following ten binaries: acetic acid-*n*-butanol, acetic acid-2-butanone, acetic acid-ethylacetate, acetic acid-toluene, acetic acid-benzene, acetic acid-1,2-dichloroethane, acetic acid-cyclohexane, acetic acid-*n*-hexane, acetic acid-carbon tetrachloride and acetic acid-water.

Partial molal volume changes of mixing at infinite dilution of acetic acid to solvent were calculated from the experimental data. These values were compared with the distribution coefficients which were gained at the origin of the distribution curves already reported for the same systems and the distribution coefficients at infinite dilution were correlated qualitatively with the trends of these values interpreted from a view-point of the intermolecular attraction forces which arised from the hydrogen bonding based on Ewell's theory. The solvents having the greater contraction of volume changes of mixing at infinite dilution were also found to be more efficient as extracting agents.

1. 序 論

었다.

부피變化를 液-液平衡과 相關시키고자 Solute (acetic acid) - Solvent 系와 Solute-Water 系에 對하여 第一報¹⁾과 同一한 方法으로 溶質의 濃도가 稀薄한 範圍에서 부피變化 (JV) 를 密度法으로 25°C, 1 氣壓下에서 測定하여 이로부터 無限稀釋에서의 부피變化를 求하여 이를 水素結合의 觀點에서 檢討하였고, 또한 이로부터 同一한 溶質에 對한 溶媒選擇度を 定性的으로 推定할 수가 있

2. 實驗結果

이 實驗에서 使用한 試料은 表 1 에 表示한 바와 같이 거의 純粹한 것을 使用하였으나 *n*-Hexane 의 純度만은 比較的 낮다. 그러나 實際로 부피變化에 對한 純度の 影響이 적다¹⁾고 하므로 이 實驗에서는 *n*-Hexane 만은 不得已 그대로 使用하여 보았다. 여기서 行한 實驗은

Table I. Properties of Materials

Material	Density, d_4^{20}		Refractive Index	
	Measured	Lit.	Measured	Literature
Acetic acid	1.0479	1.049 ⁽²⁾	$n_D^{22.9}=1.3704$	1.3715 ⁽³⁾
Benzene	0.8787	0.879 ⁽²⁾	$n_D^{20}=1.5005$	1.5011 ⁽³⁾
n-Butanol	0.8096	0.810 ⁽²⁾	$n_D^{20}=1.3985$	1.3991 ⁽³⁾
2-Butanone	0.8055	0.805 ⁽²⁾	$n_D^{15.9}=1.3794$	1.3807 ⁽³⁾
Carbon tetrachloride	1.5951	1.594 ⁽³⁾	$n_D^{15}=1.4623$	1.4630 ⁽³⁾
Cyclohexane	0.7785	0.779 ⁽²⁾	$n_D^{20}=1.4257$	1.4262 ⁽³⁾
1,2-Dichloroethane	1.2535	1.253 ⁽³⁾	$n_D^{25}=1.4413$	1.4440 ⁽¹²⁾
Ethylacetate	0.9007	0.901 ⁽²⁾	$n_D^{19.2}=1.3723$	1.3728 ⁽³⁾
n-Hexane	0.6744	0.659 ⁽²⁾	$n_D^{20}=1.3806$	1.3749 ⁽³⁾
Toluene	0.8662	0.866 ⁽²⁾	$n_D^{20}=1.4956$	1.4969 ⁽³⁾

第一報¹³⁾과 同一한 方法과 器具로서 25°C, 1 氣壓下에서 密度測定法으로 實施되었다. 이로 부터 얻은 分子容은 다음 (1) 式에 代入하여 두 液의 混合에 同伴되는 부피變化를 計算하였고 이를 表 II 에 表示하였다.

$$\Delta V = V - (x_1 V_1^0 + x_2 V_2^0) \quad (1)$$

이 레이다는 다음 (2) 式과 같은 多項式으로 得었으며 이들 定數 A, B, C는 表 III 에 表示된 바와 같다.

$$\Delta V = Ax_1 + Bx_1^2 + Cx_1^3 \quad (2)$$

이 實驗은 醋酸의 無限稀釋範圍에서 아주 적은 濃度間隙을 取하여 實施되었기 때문에 高度의 正確性이 要求되었다.

그러므로 이 實驗器機의 取扱 및 測定에 있어서 高度의 精密性과 熟練性이 要求되며 反覆測定에 依한 測定值의 信憑性 提高가 要求되었다.

Table II. Volume Change of Mixing at 25°C

Mole Fraction Acetic acid	ΔV , Cubic Centimeter per Mole	Mole Fraction Acetic acid	ΔV , Cubic Centimeter per Mole
Acetic acid-Benzene		Acetic acid-n-Butanol	
0.0249	0.0677	0.0323	-0.3292
0.0502	0.1374	0.0594	-0.5778
0.0751	0.1972	0.0884	-0.8771
0.1020	0.2640		
Acetic acid-2-Butanone		Acetic acid-Carbon tetrachloride	
0.0259	-0.1219	0.0252	0.0884
0.0500	-0.1695	0.0523	0.1470
0.0750	-0.2260	0.0776	0.2393
0.0997	-0.2700		
Acetic acid-Cyclohexane		Acetic acid-1,2-Dichloroethane	
0.0249	0.1365	0.0263	0.0611
0.0494	0.3042	0.0507	0.1026
0.0496	0.3071	0.0746	0.1568
0.0749	0.4409	0.1002	0.1903
0.1005	0.6052		
Acetic acid-Ethylacetate		Acetic acid-n-Hexane	
0.0248	-0.0595	0.0273	0.1305
0.0500	-0.0844	0.0508	0.2435
0.0754	-0.1236	0.0764	0.3369
		0.1038	0.4472
Acetic acid-Toluene		Acetic acid-Water	
0.0255	0.0540	0.0256	-0.1434
0.0520	0.1235	0.0501	-0.2664
0.0752	0.1623	0.0762	-0.3908
0.1003	0.2219	0.1001	-0.4965

Table III. Constants for Equation 2

Solvent	A	B	C
Benzene	2.7325	0.3205	-18.0413
<i>n</i> -Butanol	-11.6129	57.9103	-438.8362
2-Butanone	-6.4239	79.2448	-425.6230
Carbon tetrachloride	5.0869	-80.2248	700.8601
Cyclohexane	4.7476	40.5223	-286.6450
1,2-Dichloroethane	2.5239	-9.9954	40.5593
Ethylacetate	-3.7449	67.1847	-520.7442
<i>n</i> -Hexane	4.9298	-3.4306	-27.5670
Toluene	1.9256	10.8749	-83.4920
Water	-5.8330	9.6871	-0.6951

3. 考 察

無限稀釋에서 부피變化는

$$\lim_{N_1 \rightarrow 0} \Delta \bar{V}_1 = \lim_{N_1 \rightarrow 0} \frac{\partial(N \Delta V)}{\partial N_1}$$

로表示되며, 이값은 式(2)의 ΔV 를 사용하여 $\lim_{N_1 \rightarrow 0} \frac{\partial(N \Delta V)}{\partial N_1}$ 을 얻으므로서求하였고無限稀釋에서의分配係數 K 는 報文^{4,5,6,7,8,9,10}에서拔萃한液-液平衡 데이터를 Fig. 1에 plot하고 이 그림의 原點에서傾斜를圖式的으로求하여서 $\lim_{N_1 \rightarrow 0} \Delta \bar{V}_1$ 과 함께 表IV에表示하였다. 여기서無限稀釋에서의分配係數가無限稀釋에서부피變化和大小順序로서配列해본結果分子間引力の強弱을 나타내고 있음을 볼 수 있다. 다만 이들 9개의二成分系中에서 1,2-Dichloroethane과 Benzene 및 Cyclo-hexane과 *n*-Hexane의順序가僅少한差로 뒤바뀌어 있지만 이는 앞에引用文獻의分配係數測定值나

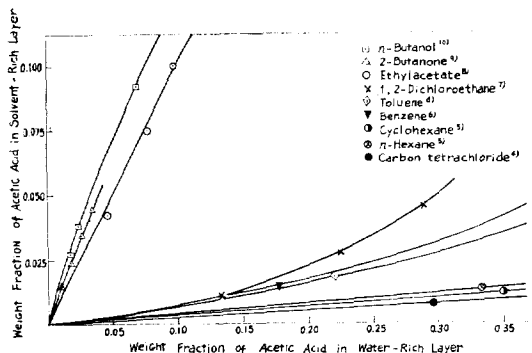


Fig. ① Distribution curve for acetic acid-water-solvent systems at 25°C

또는 이實驗에서의 부피變化測定值에 있어서의實驗誤差로推測되며,僅少한數值의差異라는點에서 큰問題가되지 않는다고 생각된다. 그리고無限稀釋이란溶質分子가溶媒分子로 완전히 둘러싸인狀態로 볼 수 있기 때문에溶質 및溶媒分子가 그 크기 및形態 그리고性質等に 큰差異가 없는限同一한中心溶質分子에對한相異한溶媒分子의引力の強弱度를相互比較하는데便利하고도簡單한溶液모-델인 것으로 생각된다.一方, 이를 Ewell¹¹ 등의溶液分類表에依한水素結合의形成 및破壞와의對應性檢討를爲하여 表V에表示하여본結果,溶液의複雜性을想起할때 이들의對應性은良好한 편이며水素結合이分子間引力의主役을擔當하고 있는 것으로解釋된다.

Table IV. Limiting Values of Volume Changes for Acetic acid-Solvent Systems and Distribution Coefficients for Acetic acid-Water-Solvent Systems at 25°C

Solvent	$\lim_{N_1 \rightarrow 0} \Delta \bar{V}_1$	$\lim_{N_1 \rightarrow 0} K$
<i>n</i> -Butanol	-11.613	1.500
2-Butanone	-6.424	1.285
Ethylacetate	-3.745	1.000
Toluene	1.926	0.079
Benzene	2.732	0.079
1,2-Dichloroethane	2.524	0.045
<i>n</i> -Hexane	4.930	0.039
Cyclohexane	4.748	0.032
Carbon tetrachloride	5.087	0.025

4. 結 論

溶質分子(acetic acid)와溶媒分子로 이루어지는 2成分系의混合에 따르는 부피變化的測定值로부터溶

Table V. Comparison between Hydrogen Bond and Volume Change

Ewell's Classification (11)		This Experiment
Class	Hydrogen Bonding	Volume Change
II (acetic acid) + V (benzene, carbon tetrachloride, cyclohexane, <i>n</i> -hexane & toluene)	H bonds broken only	+ deviations
II (acetic acid) + I (water)		
II (") + II (<i>n</i> -butanol)	H bonds both broken and <u>formed</u>	- deviations
II (") + III (2-butanone & ethylacetate)		
II (acetic acid) + IV (1,2-dichloroethane)	H bonds both <u>broken</u> and formed	+ deviations

質分子의 無限稀釋範圍에서의 부피變化는 水素結合의 觀點에서 解釋하여도 無理가 없으며, 한편 이 濃度範圍에서의 부피變化가 收縮이 甚할수록 溶媒分子에 依한 溶質分子의 引力의 強度가 增加함을 나타내는 것으로 解釋되며 結局 無限稀釋에서 溶質物質과 溶媒物質로서, 이루어지는 2 成分系の 부피變化로 부터 適切한 Solvent의 選擇이 可能함을 알 수 있다.

Nomenclature

A, B, C = empirical constants for Equation 2

K = distribution coefficient, the ratios of mole fraction of acetic acid in solvent-rich layer to mole fraction in water-rich layer

V = molal volume, cm^3 per mole.

$\Delta\bar{V}$ = partial molal volume change of mixing, cm^3 per mole.

x = mole fraction

o = as superscript, designation of a pure component.

1 = as subscript, designation of acetic acid, component 1.

2 = as subscript, designation of solvent, component 2.

N = number of total moles

Literature Cited

1. Battino, R; *Chemical Reviews*, **71**, 5 (1971).
2. John H. Perry: "Chemical Engineers' Handbook,"

4th Ed., p. 3-22~42, 3-70, McGraw-Hill Book Co.

3. Lange; "Handbook of Chemistry", 10th Ed., p. 510, 1289-1376, McGraw-Hill Book Co.
4. Iguchi, A. and Fuse K.; *Kagaku Kogaku*, **34**, 1001 (1970).
5. Iguchi, A. and Fuse K.; *Kagaku Kogaku*, **34**, 1226 (1970).
6. Iguchi, A. and Fuse K.; *Kagaku Kogaku*, **35**, 107 (1971).
7. Iguchi, A. and Fuse K.; *Kagaku Kogaku*, **34**, 328 (1970).
8. Iguchi, A. and Fuse K.; *Kagaku Kogaku*, **35**, 1035 (1971).
9. Iguchi, A. and Fuse K.; *Kagaku Kogaku*, **35**, 477 (1971).
10. Iguchi, A. and Fuse K.; *Kagaku Kogaku*, **35**, 801 (1971).
11. Ewell, Harrison and Berg; *Ind. Eng. Chem.*, **36**, 871 (1944).
12. Robert C. Weast; "Handbook of Chemistry and Physics", 50th Ed., PE-231, Chemical Rubber Co.
13. J. N. Rhim, S. S. Park and H. C. Lee; *J. KICChE*, **11**, 41 (1973)